

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-201232  
(43)Date of publication of application : 19.07.2002

(51)Int.Cl. C08F220/28  
C08J 3/14  
G03F 7/039

(21)Application number : 2001-186493 (71)Applicant : DAICEL CHEM IND LTD  
(22)Date of filing : 20.06.2001 (72)Inventor : TSUTSUMI KIOHARU

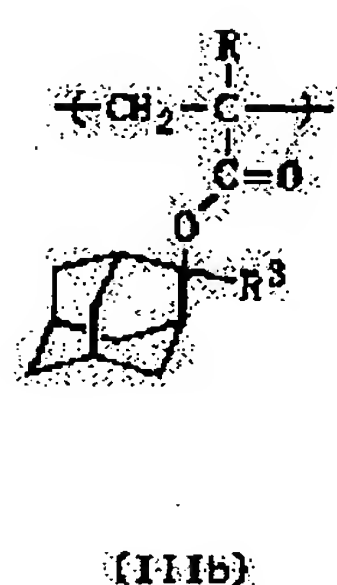
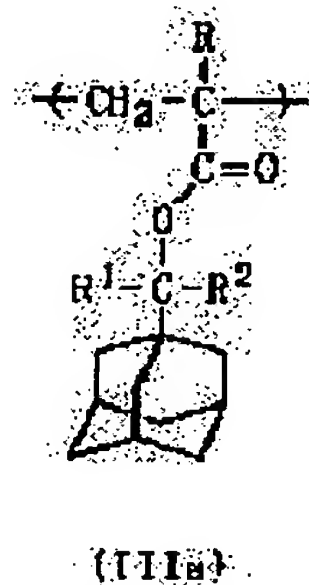
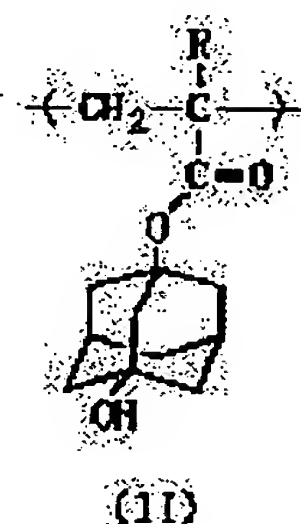
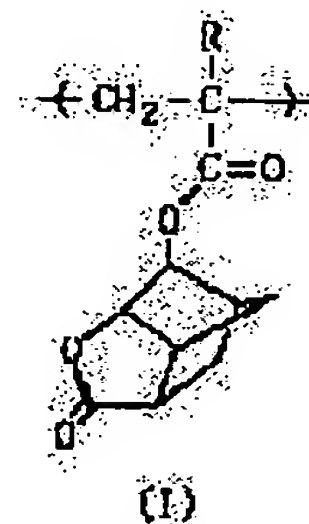
(30)Priority  
Priority number : 2000329616 Priority date : 27.10.2000 Priority country : JP

## (54) POLYMER COMPOUND FOR PHOTORESIST AND RESIN COMPOSITION FOR PHOTORESIST

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a polymer compound for photoresist which is excellent in dry etching resistance, adhesion to substrates, and alkali solubility and exhibits a high solubility in propylene glycol monomethyl ether acetate(PGMEA).

SOLUTION: This polymer compound contains (A) 22-40 mol% monomer units represented by formula (I), (B) 20-38 mol% monomer units represented by formula (II), and (C) 22-58 mol% at least one kind of monomer units selected from monomer units represented by formulae (IIIa) and (IIIb). In those formulae, R is H or methyl; and R1, R2, and R3 are each independently a 1-3C alkyl.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 27.08.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-201232  
(P2002-201232A)

(43) 公開日 平成14年7月19日 (2002.7.19)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームト* (参考)
C 0 8 F 220/28		C 0 8 F 220/28	2 H 0 2 5
C 0 8 J 3/14		C 0 8 J 3/14	4 F 0 7 0
G 0 3 F 7/039	6 0 1	G 0 3 F 7/039	6 0 1 4 J 1 0 0

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2001-186493 (P2001-186493)

(22) 出願日 平成13年6月20日 (2001.6.20)

(31) 優先権主張番号 特願2000-329616 (P2000-329616)

(32) 優先日 平成12年10月27日 (2000.10.27)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002901

ダイセル化学工業株式会社

大阪府堺市鉄砲町1番地

(72) 発明者 堤 聖晴

兵庫県姫路市網干区新在家940

(74) 代理人 100101362

弁理士 後藤 幸久

Fターム(参考) 2H025 AA09 AA14 AB16 AC04 AC08

AD03 BC86 BE00 BE10 BG00

CB41 CB52 CC03 FA17

4F070 AA32 DA22 DC11

4J100 AL08P AL08Q AL08R AL08S

BA03Q BC09Q BC09R BC09S

BC53P CA05 CA06 JA38

(54) 【発明の名称】 フォトレジスト用高分子化合物及びフォトレジスト用樹脂組成物

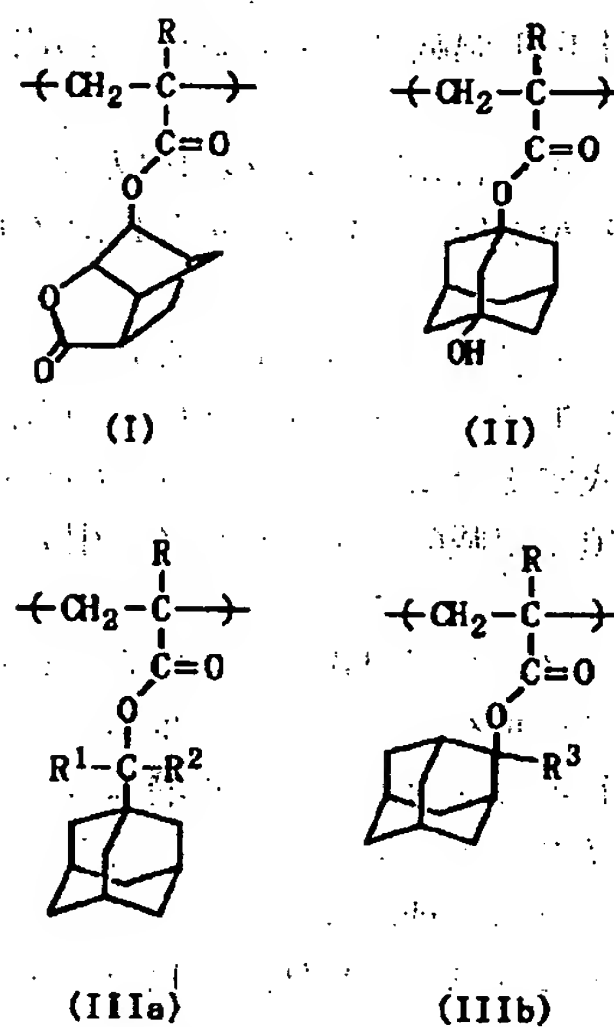
(57) 【要約】

【課題】 高いドライエッチング耐性、基板密着性及びアルカリ可溶性を示すと共に、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA) に対して溶解性の高いフォトレジスト用高分子化合物を得る。

【解決手段】 フォトレジスト用高分子化合物は、

(A) 下記式 (I) で表されるモノマーユニットを22～40モル%、(B) 下記式 (II) で表されるモノマーユニットを20～38モル%、及び (C) 下記式 (IIIa) 及び (IIIb) から選択された少なくとも1種のモノマーユニットを22～58モル%含む。

【化1】

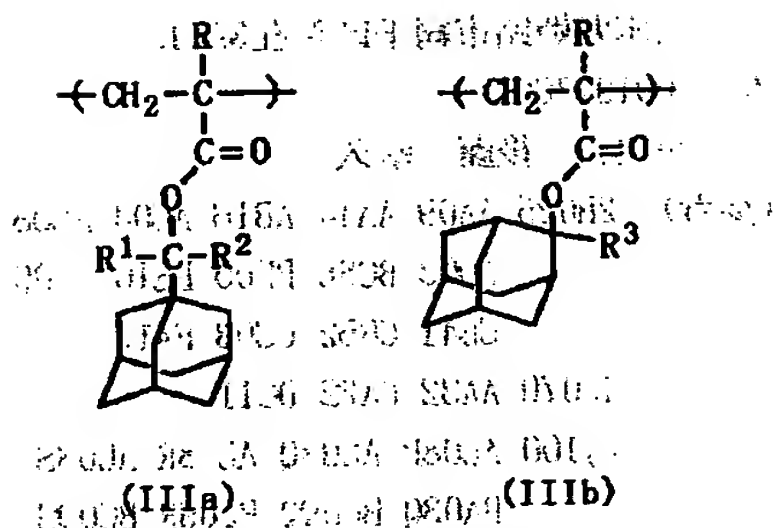
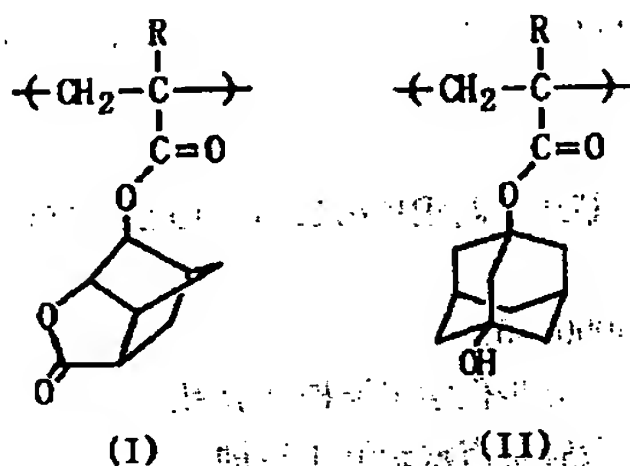


(式中、Rは水素原子又はメチル基を示し、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>は、それぞれ独立に、炭素数1～3のアルキル基を示す)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 下記式 (I) で表されるモノマーユニットを22～40モル%、(B) 下記式 (II) で表されるモノマーユニットを20～38モル%、及び (C) 下記式 (IIIa) 及び (IIIb) から選択された少なくとも1種のモノマーユニットを22～58モル%含むフォトレジスト用高分子化合物。

## 【化1】



(式中、Rは水素原子又はメチル基を示し、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>は、それぞれ独立に、炭素数1～3のアルキル基を示す)

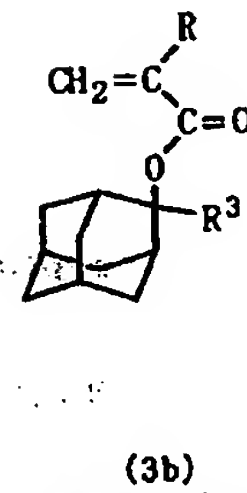
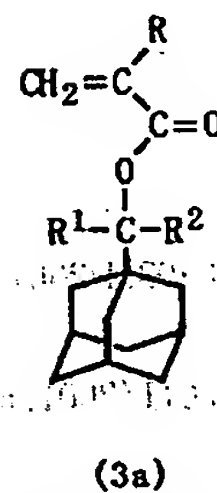
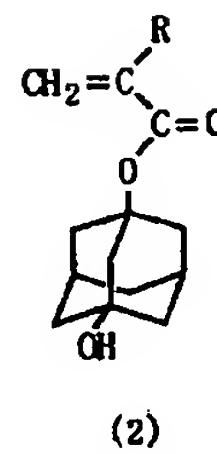
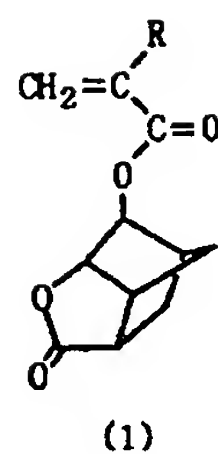
【請求項2】 式 (IIIa) におけるR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>が共にメチル基である請求項1記載のフォトレジスト用高分子化合物。

【請求項3】 式 (IIIb) におけるR<sup>3</sup>がメチル基又はエチル基である請求項1記載のフォトレジスト用高分子化合物。

【請求項4】 モノマーユニット (A)、モノマーユニット (B) 及びモノマーユニット (C) の合計含有量がポリマーを構成する全モノマーユニットの90モル%以上である請求項1記載のフォトレジスト用高分子化合物。

【請求項5】 (a) 下記式 (1) で表される(メタ)アクリル酸エステルを22～40モル%、(b) 下記式 (2) で表される(メタ)アクリル酸エステルを20～38モル%、及び(c) 下記式 (3a) 及び (3b) から選択された少なくとも1種の(メタ)アクリル酸エステルを22～58モル%含む単量体混合物を共重合して得られるフォトレジスト用高分子化合物。

## 【化2】



(式中、Rは水素原子又はメチル基を示し、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>は、それぞれ独立に、炭素数1～3のアルキル基を示す)

【請求項6】 (a)、(b) 及び(c) の3種の(メタ)アクリル酸エステルを含む単量体混合物を共重合し、生成したポリマーを含む溶液を有機溶媒中に添加することにより沈殿又は再沈殿して得られる請求項5記載のフォトレジスト用高分子化合物。

【請求項7】 沈殿又は再沈殿溶媒として用いる有機溶媒が、炭化水素、ハロゲン化炭化水素、ニトロ化合物、ニトリル、エーテル、ケトン、エステル、カーボネート、アルコール、カルボン酸又はこれらの溶媒を含む混合溶媒である請求項6記載のフォトレジスト用高分子化合物。

【請求項8】 沈殿又は再沈殿溶媒として用いる有機溶媒が少なくとも炭化水素を含む請求項6記載のフォトレジスト用高分子化合物。

【請求項9】 沈殿又は再沈殿溶媒として用いる有機溶媒のFedorsの方法による溶解度パラメーターの値が7.0 (cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>～14.0 (cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup> [14.3 MPa<sup>1/2</sup>～28.6 MPa<sup>1/2</sup>] の範囲である請求項6記載のフォトレジスト用高分子化合物。

【請求項10】 請求項1～9の何れかの項に記載のフォトレジスト用高分子化合物と光酸発生剤とを少なくとも含むフォトレジスト用樹脂組成物。

【請求項11】 溶剤としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを含む請求項10記載のフォトレジスト用樹脂組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は半導体の微細加工などを行う際に用いるフォトレジスト用の高分子化合物

と、この高分子化合物を含有するフォトレジスト用樹脂組成物に関する。

#### 【0002】

【従来の技術】半導体製造工程で用いられるフォトレジスト用樹脂は、基板密着性を示す部分と、露光によって光酸発生剤から発生する酸により脱離してアルカリ現像液に対して可溶になる部分が必要であるとともに、ドライエッチング耐性をも具備している必要がある。

【0003】従来、基板密着性を付与し、且つドライエッチング耐性を有する構造として、ラクトン環を含有する脂環式炭化水素骨格が知られている。また、酸脱離性を付与し、且つドライエッチング耐性を有する構造として第3級炭素原子を含有する脂環式炭化水素骨格が提案されている。従って、これらの2つの骨格を有する単量体を共重合させれば、フォトレジスト用樹脂に必要な機能が集積されたポリマーを得ることが可能である。特に、ポリマーを構成するモノマーユニットの全部又は大部分が脂環式骨格を有するような樹脂はドライエッチング耐性が高いので望ましい。

【0004】一方、レジスト用の溶剤として、毒性が低い等の点からプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)が一般的、標準的に使用されるようになってきた。

【0005】ところが、上記のポリマーを構成するモノマーユニットの全部又は大部分が脂環式骨格を有するような樹脂は、一般にプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)に対する溶解性が低いため、レジスト用樹脂として使用しにくいという難点がある。また、モノマーや、オリゴマー等の低分子量物を含むポリマーをフォトレジスト用樹脂として用いると、微細なパターンを精度よく形成できない場合が生じる。

#### 【0006】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、高いドライエッチング耐性、基板密着性及びアルカリ可溶性を示すと共に、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)に対して溶解性の高いフォトレジスト用高分子化合物と、該高分子化合物を含むフォトレジスト用樹脂組成物を提供することにある。

【0007】本発明の他の目的は、ポリマーを構成するモノマーユニットの全部又は大部分が脂環式骨格を有するモノマーユニットであっても、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)に対して溶解性の高いフォトレジスト用高分子化合物と、該高分子化合物を含むフォトレジスト用樹脂組成物を提供することにある。

【0008】本発明のさらに他の目的は、微細なパターンを精度よく形成できるフォトレジスト用高分子化合物と、該高分子化合物を含むフォトレジスト用樹脂組成物を提供することにある。

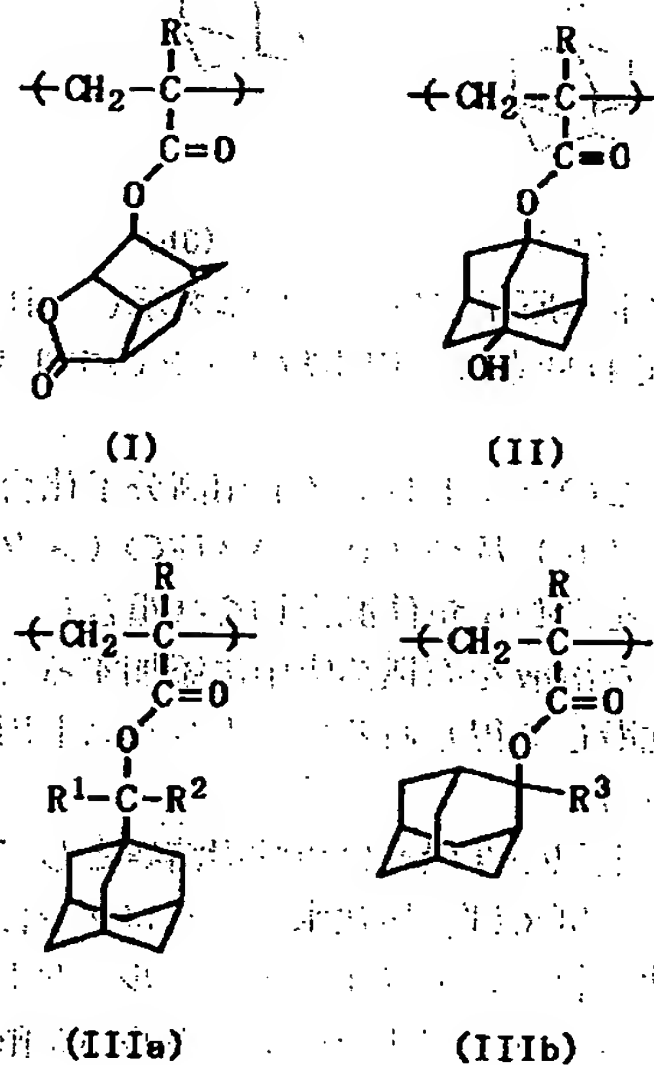
#### 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討した結果、脂環式骨格を有する特定構造の3種のモノマーユニットを特定の割合で含む樹脂は、高いドライエッチング耐性、基板密着性及びアルカリ可溶性を有するだけでなく、前記モノマーユニットの何れもが脂環式骨格を含んでいるにもかかわらず、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)に対して高い溶解性を示すことを見出し、本発明を完成した。

【0010】すなわち、本発明は、(A)下記式(I)で表されるモノマーユニットを22~40モル%、

(B)下記式(II)で表されるモノマーユニットを20~38モル%、及び(C)下記式(IIIa)及び(IIIb)から選択された少なくとも1種のモノマーユニットを22~58モル%含むフォトレジスト用高分子化合物を提供する。

#### 【化3】



(式中、Rは水素原子又はメチル基を示し、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>は、それぞれ独立に、炭素数1~3のアルキル基を示す)。

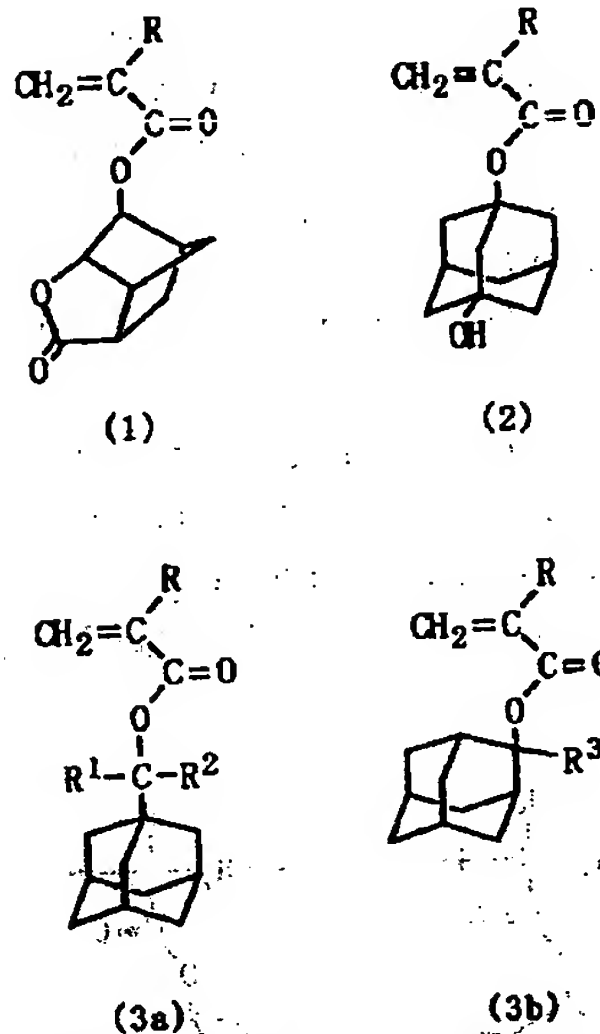
前記式(IIIa)におけるR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は共にメチル基であるのが好ましい。また、式(IIIb)におけるR<sup>3</sup>は好ましくはメチル基又はエチル基である。前記フォトレジスト用高分子化合物の好ましい態様では、モノマーユニット(A)、モノマーユニット(B)及びモノマーユニット(C)の合計含有量がポリマーを構成する全モノマーユニットの90モル%以上である。

【0011】本発明は、また、(a)下記式(1)で表される(メタ)アクリル酸エステルを22~40モル%、(b)下記式(2)で表される(メタ)アクリル酸エステルを20~38モル%、及び(c)下記式(3a)



及び(3b)から選択された少なくとも1種の(メタ)アクリル酸エステルを22～58モル%含む単量体混合物を共重合して得られるフォトレジスト用高分子化合物を提供する。

【化4】



(式中、Rは水素原子又はメチル基を示し、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ は、それぞれ独立に、炭素数1～3のアルキル基を示す)

【0012】このフォトレジスト用高分子化合物には、前記(a)、(b)及び(c)の3種の(メタ)アクリル酸エステルを含む単量体混合物を共重合し、生成したポリマーを含む溶液を有機溶媒中に添加することにより沈殿又は再沈殿して得られるフォトレジスト用高分子化合物が含まれる。

【0013】上記の沈殿又は再沈殿溶媒として用いる有機溶媒として、例えば、炭化水素、ハロゲン化炭化水素、ニトロ化合物、ニトリル、エーテル、ケトン、エステル、カーボネート、アルコール、カルボン酸又はこれらの溶媒を含む混合溶媒などを使用できる。また、上記の沈殿又は再沈殿溶媒として用いる有機溶媒は、少なくとも炭化水素を含むのが好ましい。また、上記の沈殿又は再沈殿溶媒として用いる有機溶媒のFedorsの方法による溶解度パラメーターの値は、例えば、 $7.0 (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2} \sim 14.0 (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$  [ $14.3 \text{ MPa}^{1/2} \sim 28.6 \text{ MPa}^{1/2}$ ]の範囲であるのが好ましい。

【0014】本発明は、また、上記のフォトレジスト用高分子化合物と光酸発生剤とを少なくとも含むフォトレジスト用樹脂組成物を提供する。このフォトレジスト用樹脂組成物は、溶剤としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを含んでもよい。

【0015】なお、本明細書では、「アクリル」と「メタクリル」とを「(メタ)アクリル」、「アクリロイ

ル」と「メタクリロイル」とを「(メタ)アクリロイル」等と総称する場合がある。

【0016】

【発明の実施の形態】本発明のフォトレジスト用高分子化合物は、ポリマー分子内に、前記式(I)で表されるモノマーユニット(A)を22～40モル%、前記式(II)で表されるモノマーユニット(B)を20～38モル%、及び前記式(IIIa)及び(IIIb)から選択された少なくとも1種のモノマーユニット(C)を22～58モル%含んでいる。

【0017】モノマーユニット(A)はラクトン環を有し、モノマーユニット(B)は環にヒドロキシル基を有することから、両ユニットは基板への密着性を高める密着性付与ユニットとして機能する。一方、モノマーユニット(C)は、エステル結合を構成する酸素原子が第3級炭素原子に結合していることから、酸によってアダマンタン骨格を含む部位が主鎖に結合したカルボン酸部から脱離して遊離のカルボキシル基を生成させるため、アルカリ現像時に可溶化するアルカリ可溶性ユニットとして機能する。また、モノマーユニット(A)、(B)及び(C)は、何れも脂環式骨格を有するため、これらのモノマーユニットで構成されているポリマーは、ドライエッチング耐性が著しく高い。

【0018】そして、モノマーユニット(A)、(B)及び(C)を上記の範囲で含有する高分子化合物は、前記モノマーユニットが何れも脂環式骨格を有しているにもかかわらず、レジスト用の溶剤として一般的に用いられるプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに対して溶解性が高いという極めて有利な特徴を有する。そのため、フォトレジスト用樹脂として好適に使用できる。なお、各モノマーユニットの割合が上記の範囲を外れる場合には、ポリマーのプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに対する溶解度が大きく低下する。

【0019】ポリマーを構成する全モノマーユニットのうち、前記各モノマーユニットの占める好ましい割合は、モノマーユニット(A)が25～35モル%、モノマーユニット(B)が25～35モル%、モノマーユニット(C)が30～50モル%程度である。

【0020】前記式(IIIa)及び(IIIb)中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ における炭素数1～3のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基が挙げられる。 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ としては、特にメチル基が好ましく、 $\text{R}^3$ としては、特にメチル基又はエチル基が好ましい。

【0021】本発明のフォトレジスト用高分子化合物は、前記のモノマーユニット(A)、(B)及び(C)のみで構成されていてもよく、他のモノマーユニットを含んでもよい。本発明の好ましい態様では、モノマーユニット(A)、(B)及び(C)の合計含有量がポ

リマーを構成する全モノマーユニットの90モル%以上、より好ましくは95モル%以上、特に好ましくは98モル%以上(例えば100モル%)である。また、本発明の他の好ましい態様では、アダマンタン骨格やノルボルネン骨格に限らず、脂環式骨格を有するモノマーユニットを全モノマーユニットの90モル%以上含んでいる。これらの好ましい態様の高分子化合物は、特にドライエッチング耐性に優れる。

【0022】本発明では、高分子化合物の重量平均分子量(Mw)は、例えば1,000~5,000,000、好ましくは3,000~50,000、さらに好ましくは5,000~20,000程度であり、分子量分布(Mw/Mn)は、例えば1.5~3.5程度である。なお、前記Mnは数平均分子量(ポリスチレン換算)を示す。

【0023】前記式(I)、(II)、(IIIa)、(IIIb)で表される各モノマーユニットは、それぞれ対応する(メタ)アクリル酸エステルをモノマーとして重合に付すことにより形成できる。すなわち、本発明のフォトレジスト用高分子化合物は、(a)前記式(1)で表される(メタ)アクリル酸エステルを22~40モル%、(b)前記式(2)で表される(メタ)アクリル酸エステルを20~38モル%、及び(c)前記式(3a)及び(3b)から選択された少なくとも1種の(メタ)アクリル酸エステルを2.2~5.8モル%含む単量体混合物を共重合することにより得ることができる。

【0024】式(1)で表される化合物には、5-アクリロイルオキシ-2,6-ノルボルナンカルボラクトン(=4-アクリロイルオキシ-6-オキサトリシクロ[3.2.1]ヘプタン-7-オン)、5-メタクリロイルオキシ-2,6-ノルボルナンカルボラクトン(=4-メタクリロイルオキシ-6-オキサトリシクロ[3.2.1]ヘプタン-7-オン)が含まれる。これらのモノマーは単独で又は2種を組み合わせて使用できる。

【0025】式(2)で表される化合物には、1-アクリロイルオキシ-3-ヒドロキシアダマンタン、1-メタクリロイルオキシ-3-ヒドロキシアダマンタンが含まれる。これらのモノマーは単独で又は2種を組み合わせて使用できる。

【0026】式(3a)で表される代表的な化合物としては、例えば、1-(2-アクリロイルオキシ-2-プロピル)アダマンタン[=1-(1-アクリロイルオキシ-1-メチルエチル)アダマンタン]、1-(2-メタクリロイルオキシ-2-プロピル)アダマンタン[=1-(1-メタクリロイルオキシ-1-メチルエチル)アダマンタン]、1-(1-アクリロイルオキシ-1-メチルプロピル)アダマンタン、1-(1-メタクリロイルオキシ-1-メチルプロピル)アダマンタン、1-(1-アクリロイルオキシ-1-エチルプロピル)アダマン

タン、1-(1-メタクリロイルオキシ-1-エチルプロピル)アダマンタン、1-(1-アクリロイルオキシ-1-メチルブチル)アダマンタン、1-(1-メタクリロイルオキシ-1-メチルブチル)アダマンタンなどが挙げられる。これらのモノマーは単独で又は2種以上組み合わせて使用できる。

【0027】式(3b)で表される化合物には、2-アクリロイルオキシ-2-メチルアダマンタン、2-メタクリロイルオキシ-2-メチルアダマンタン、2-アクリロイルオキシ-2-エチルアダマンタン、2-エチル-2-メタクリロイルオキシアダマンタンが含まれる。これらのモノマーは単独で又は2種以上組み合わせて使用できる。

【0028】重合は、溶液重合、熔融重合など、アクリル系ポリマーを製造する際に用いる慣用の方法により行うことができる。重合溶媒としては公知の溶媒を使用でき、例えば、エーテル(ジエチルエーテル等の鎖状エーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の環状エーテルなど)、エステル(酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸エチルなど)、ケトン(アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなど)、アミド(N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミドなど)、スルホキシド(ジメチルスルホキシドなど)、アルコール(メタノール、エタノール、プロパノールなど)、炭化水素(ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、ヘキサン等の脂肪族炭化水素、シクロヘキサン等の脂環式炭化水素など)、これらの混合溶媒などが挙げられる。また、重合開始剤として公知の重合開始剤を使用できる。重合温度は、例えば30~150℃程度の範囲で適宜選択できる。

【0029】本発明のフォトレジスト用高分子化合物は、好ましくは、前記(a)、(b)及び(c)の3種の(メタ)アクリル酸エステルを含む単量体混合物を共重合し、生成したポリマーを含む溶液(例えば、前記重合溶媒の溶液)を有機溶媒中に添加することにより沈殿又は再沈殿して得られるフォトレジスト用高分子化合物である。このようなフォトレジスト用高分子化合物では、モノマーや、オリゴマー等の低分子量物が沈殿及び/又は再沈殿操作の際に有機溶媒に溶解して容易に除去されるため、フォトレジスト用樹脂として用いた場合に、微細なパターンを精度よく形成することができる。なお、沈殿又は再沈殿操作の際に水を沈殿又は再沈殿溶媒として用いた場合には、前記低分子量物は水に溶解しにくいため十分に除去することができない。そのため、得られた高分子化合物をフォトレジスト用樹脂として用いた際、微細なパターンを精度よく形成することができないことがある。

【0030】前記沈殿又は再沈殿溶媒として用いる有機溶媒として、例えば、炭化水素(ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの脂肪族炭化水素；シクロヘキ

サン、メチルシクロヘキサンなどの脂環式炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素）、ハロゲン化炭化水素（塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素などのハロゲン化脂肪族炭化水素；クロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどのハロゲン化芳香族炭化水素など）、ニトロ化合物（ニトロメタン、ニトロエタンなど）、ニトリル（アセトニトリル、ベンゾニトリルなど）、エーテル（ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジメトキシエタンなどの鎖状エーテル；テトラヒドロフラン、ジオキサンなどの環状エーテル）、ケトン（アセトン、メチルエチルケトン、ジイソブチルケトンなど）、エステル（酢酸エチル、酢酸ブチルなど）、カーボネート（ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなど）、アルコール（メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロピルアルコール、ブタノールなど）、カルボン酸（酢酸など）、これらの溶媒を含む混合溶媒等が挙げられる。

【0031】中でも、前記沈殿又は再沈殿溶媒として用いる有機溶媒として、少なくとも炭化水素（特に、ヘキサンなどの脂肪族炭化水素）を含む溶媒が好ましい。このような少なくとも炭化水素を含む溶媒において、炭化水素（例えば、ヘキサンなどの脂肪族炭化水素）と他の溶媒との比率は、例えば前者／後者（体積比；25℃）＝10／90～99／1、好ましくは前者／後者（体積比；25℃）＝30／70～98／2、さらに好ましくは前者／後者（体積比；25℃）＝50／50～97／3程度である。

【0032】前記沈殿又は再沈殿溶媒として用いる有機溶媒のFedorsの方法による溶解度パラメーター（以下、単に「SP値」と称することがある）の値は、 $7.0(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2} \sim 14.0(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$  [14.3MPa<sup>1/2</sup>～28.6MPa<sup>1/2</sup>]の範囲であるのが好ましい。このような有機溶媒を沈殿又は再沈殿溶媒として用いると、フォトレジスト用樹脂として特に好適な組成分布を有する高分子化合物を得ることができる。

【0033】前記有機溶媒のSP値は、例えば、「ポリマーハンドブック(Polymer Handbook)」第4版、VI-675頁～VII-711頁に記載の方法により求めることができる。また、前記有機溶媒のSP値として、該文献の表1(VII-683頁)、表7～8(VII-688頁～VII-711頁)の値を採用できる。前記有機溶媒が複数の溶媒の混合溶媒である場合のSP値は、公知の方法により求めることができる。例えば、混合溶媒のSP値は、加成性が成立するとして、各溶媒のSP値と体積分率との積の総和として求めることができる。

【0034】前記有機溶媒のSP値は、より好ましくは $7.0(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2} \sim 9.0(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$  [14.3MPa<sup>1/2</sup>～18.4MPa<sup>1/2</sup>]、

及び $12.0(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2} \sim 14.0(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$  [24.5MPa<sup>1/2</sup>～28.6MPa<sup>1/2</sup>]の範囲であり、特に好ましくは $7.5(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2} \sim 8.5(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$  [15.3MPa<sup>1/2</sup>～17.4MPa<sup>1/2</sup>]、及び $13.0(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2} \sim 14.0(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$  [26.6MPa<sup>1/2</sup>～28.6MPa<sup>1/2</sup>]の範囲である。

【0035】本発明のフォトレジスト用樹脂組成物は、前記本発明のフォトレジスト用高分子化合物と光酸発生剤とを少なくとも含んでいる。

【0036】光酸発生剤としては、露光により効率よく酸を生成する慣用乃至公知の化合物、例えば、ジアゾニウム塩、ヨードニウム塩（例えば、ジフェニルヨードヘキサフルオロホスフェートなど）、スルホニウム塩（例えば、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、トリフェニルスルホニウムメタンスルホネートなど）、スルホン酸エステル（例えば、1-フェニル-1-(4-メチルフェニル)スルホニルオキシ-1-ベンゾイルメタン、1,2,3-トリスルホニルオキシメチルベンゼン、1,3-ジヒドロ-2-(4-フェニルスルホニルオキシメチル)ベンゼン、1-フェニル-1-(4-メチルフェニルスルホニルオキシメチル)-1-ヒドロキシ-1-ベンゾイルメタンなど）、オキサチアゾール誘導体、s-トリアジン誘導体、ジスルホン誘導体（ジフェニルジスルホンなど）、イミド化合物、オキシムスルホネート、ジアゾナフトキノン、ベンゾイントシレートなどを使用できる。これらの光酸発生剤は単独で又は2種以上組み合わせて使用できる。

【0037】光酸発生剤の使用量は、光照射により生成する酸の強度や前記高分子化合物における各モノマー単位の比率などに応じて適宜選択でき、例えば、前記高分子化合物100重量部に対して0.1～30重量部、好ましくは1～25重量部、さらに好ましくは2～20重量部程度の範囲から選択できる。

【0038】フォトレジスト用樹脂組成物は、アルカリ可溶性樹脂（例えば、ノボラック樹脂、フェノール樹脂、イミド樹脂、カルボキシル基含有樹脂など）などのアルカリ可溶成分、着色剤（例えば、染料など）、有機溶媒（例えば、炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類、アルコール類、エステル類、アミド類、ケトン類、エーテル類、セロソルブ類、カルビトール類、グリコールエーテルエステル類、これらの混合溶媒など）などを含んでもよい。

【0039】このフォトレジスト用樹脂組成物を基材又は基板上に塗布し、乾燥した後、所定のマスクを介して、塗膜（レジスト膜）に光線を露光して（又は、さらに露光後ベークを行い）潜像パターンを形成し、次いで現像することにより、微細なパターンを高い精度で形成できる。



【0040】基材又は基板としては、シリコンウエハ、金属、プラスチック、ガラス、セラミックなどが挙げられる。フォトリソスト用樹脂組成物の塗布は、スピンコータ、ディップコータ、ローラコータなどの慣用の塗布手段を用いて行うことができる。塗膜の厚みは、例えば0.1~20 $\mu$ m、好ましくは0.3~2 $\mu$ m程度である。

【0041】露光には、種々の波長の光線、例えば、紫外線、X線などが利用でき、半導体レジスト用では、通常、g線、i線、エキシマレーザー（例えば、XeCl、KrF、KrCl、ArF、ArClなど）などが使用される。露光エネルギーは、例えば1~1000mJ/cm<sup>2</sup>、好ましくは10~500mJ/cm<sup>2</sup>程度である。

【0042】光照射により光酸発生剤から酸が生成し、この酸により、例えば前記高分子化合物のアルカリ可溶性ユニットのカルボキシル基等の保護基（脱離性基）が速やかに脱離して、可溶化に寄与するカルボキシル基等が生成する。そのため、水又はアルカリ現像液による現像により、所定のパターンを精度よく形成できる。

#### 【0043】

【発明の効果】本発明によれば、脂環式骨格を有する特定構造の3種のモノマーユニットを特定の割合で含んでいるため、高いドライエッチング耐性、基板密着性及びアルカリ可溶性を示すだけでなく、レジスト用溶剤として好適なプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）に対して高い溶解性を示す。そのため、フォトリソスト用樹脂として好適である。また、微細なパターンを高い精度で形成することができる。

【0044】また、本発明のフォトリソスト用高分子化合物は、ポリマーを構成するモノマーユニットの全部又は大部分が脂環式骨格を有するモノマーユニットであっても、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）に対して高い溶解性を示す。

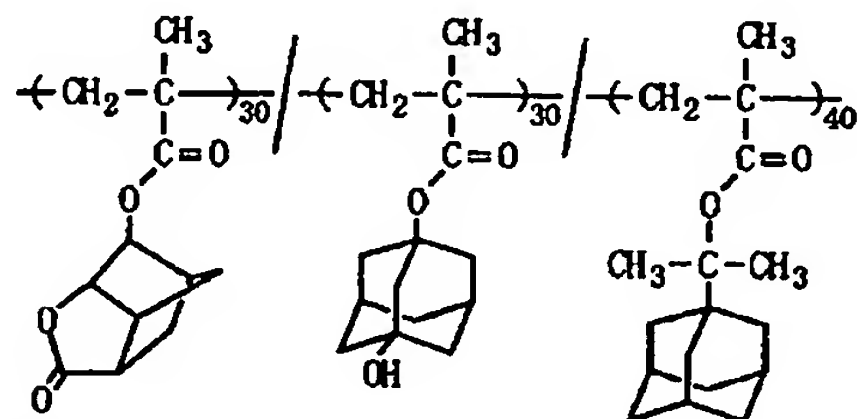
#### 【0045】

【実施例】以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。なお、構造式中の括弧の右下の数字は該モノマーユニットのモル%を示す。

#### 【0046】実施例1

下記構造の樹脂の合成

#### 【化5】



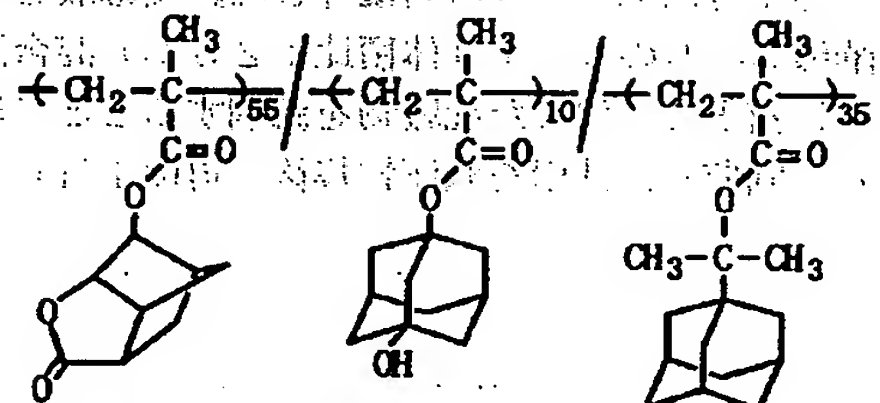
還流管、攪拌子、3方コックを備えた100ml丸底フ

ラスコに、5-メタクリロイルオキシ-2,6-ノルボルナンカルボラクトン1.38g（6.22ミリモル）、1-(2-メタクリロイルオキシ-2-プロピル)アダマンタン2.16g（8.24ミリモル）、1-メタクリロイルオキシ-3-ヒドロキシアダマンタン1.46g（6.19ミリモル）、及び開始剤（和光純薬工業製V-65）0.50gを入れ、THF（テトラヒドロフラン）16.00gに溶解させた。続いて、フラスコ内を乾燥窒素置換した後、反応系の温度を60℃に保ち、窒素雰囲気下、6時間攪拌した。反応液をヘキサンと酢酸エチルの9:1（体積比；25℃）混合液（SP値：7.65（cal/cm<sup>3</sup>）<sup>1/2</sup>（ $\approx$ 15.64MPa<sup>1/2</sup>））500mlに落とし、生じた沈殿物を濾別することで精製を行った。回収した沈殿物を減圧乾燥後、再度THF16.00gに溶解させ、上述の沈殿精製操作を繰り返すことにより、所望の樹脂3.55gを得た。回収したポリマーをGPC分析したところ、Mw（重量平均分子量）が7800、分子量分布（Mw/Mn）が2.15であった。<sup>1</sup>H-NMR（DMSO-d<sub>6</sub>）分析では、1.5~2.5ppm（ブロード）のほか、3.1ppm、4.6ppm、4.7ppmに強いシグナルが観測された。

#### 【0047】比較例1

下記構造の樹脂の合成

#### 【化6】



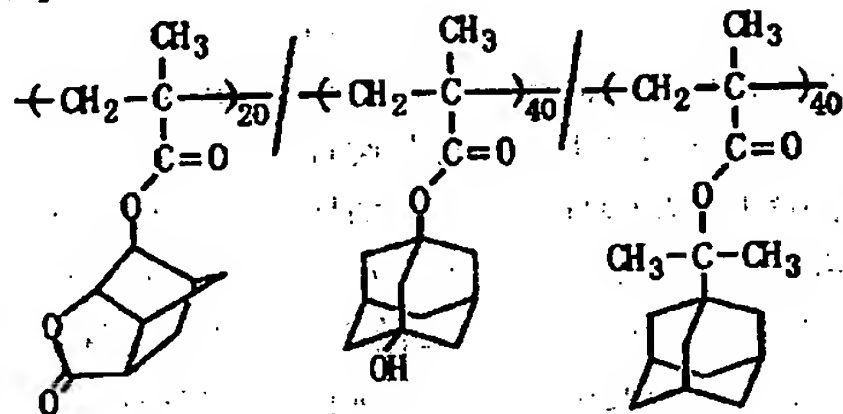
還流管、攪拌子、3方コックを備えた100ml丸底フラスコに、5-メタクリロイルオキシ-2,6-ノルボルナンカルボラクトン2.06g（9.28ミリモル）、1-(2-メタクリロイルオキシ-2-プロピル)アダマンタン1.54g（5.88ミリモル）、1-メタクリロイルオキシ-3-ヒドロキシアダマンタン0.40g（1.69ミリモル）、及び開始剤（和光純薬工業製V-65）0.40gを入れ、THF（テトラヒドロフラン）16.00gに溶解させた。続いて、フラスコ内を乾燥窒素置換した後、反応系の温度を60℃に保ち、窒素雰囲気下、6時間攪拌した。反応液をヘキサンと酢酸エチルの9:1（体積比；25℃）混合液500mlに落とし、生じた沈殿物を濾別することで精製を行った。回収した沈殿物を減圧乾燥後、再度THF16.00gに溶解させ、上述の沈殿精製操作を繰り返すことにより、所望の樹脂3.22gを得た。回収したポリマーをGPC分析したところ、Mw（重量平均分子量）が7600、分子量分布（Mw/Mn）が2.00

であった。 $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{DMSO}-d_6$  中) 分析では、1.5-2.5 ppm (ブロード) のほか、3.1 ppm、4.6 ppm、4.7 ppm に強いシグナルが観測された。

#### 【0048】比較例2

下記構造の樹脂の合成

【化7】



還流管、攪拌子、3方コックを備えた100ml丸底フラスコに、5-メタクリロイルオキシ-2,6-ノルボルナンカルボラクトン0.91g (4.10ミリモル)、1-(2-メタクリロイルオキシ-2-プロピル)アダマンタン2.15g (8.21ミリモル)、1-メタクリロイルオキシ-3-ヒドロキシアダマンタン1.94g (8.22ミリモル)、及び開始剤(和光純薬工業製V-65)0.50gを入れ、THF(テトラヒドロフラン)16.00gに溶解させた。続いて、フラスコ内を乾燥窒素置換した後、反応系の温度を60℃に保ち、窒素雰囲気下、6時間攪拌した。反応液をヘキサンと酢酸エチルの9:1(体積比; 25℃)混合液500mlに落とし、生じた沈殿物を濾別することで精製を行った。回収した沈殿物を減圧乾燥後、再度THF1

6.00gに溶解させ、上述の沈殿精製操作を繰り返すことにより、所望の樹脂3.41gを得た。回収したポリマーをGPC分析したところ、Mw(重量平均分子量)が8000、分子量分布(Mw/Mn)が2.08であった。 $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{DMSO}-d_6$  中) 分析では、1.5-2.5 ppm (ブロード) のほか、3.1 ppm、4.6 ppm、4.7 ppm に強いシグナルが観測された。

#### 【0049】評価試験

- 10 上記実施例及び比較例で得られたポリマーのそれぞれについて、ポリマー100重量部とトリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート10重量部とをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)と混合して、ポリマー濃度17重量%のフォトレジスト用樹脂組成物を調製した。しかし、比較例で得られたポリマーはPGMEAに溶解せず、露光評価に付すことができなかった。実施例で得られたポリマーを使用して調製したフォトレジスト用樹脂組成物をシリコンウエハーにスピンコーティング法により塗布し、厚み
- 20 1.0μmの感光層を形成した。ホットプレート上で温度100℃で150秒間プリベークした後、波長247nmのKrFエキシマレーザーを用い、マスクを介して、照射量30mJ/cm<sup>2</sup>で露光した後、100℃の温度で60秒間ポストベークした。次いで、0.3Mのテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液により60秒間現像し、純水でリンスしたところ、0.20μmのライン・アンド・スペースパターンが得られた。